

Glass composition used in the production of a thin film transistor matrix contains oxides of silicon, boron, aluminum, calcium, magnesium, barium, strontium, zirconium, cerium and tin

Patent number: DE10028741
 Publication date: 2001-12-13
 Inventor: REESING FRIEDRICH (DE); BOETTGER MICHAEL (DE); SCHOETZ EBERHARD (DE)
 Applicant: EPT EGLASS PLATINUM TECHNOLOGY (DE)
 Classification:
 - international: C03C3/091
 - european: C03C3/091
 Application number: DE20001028741 20000606
 Priority number(s): DE20001028741 20000606

Abstract of DE10028741

Glass composition contains (in wt.%) 57.0-60.6 SiO₂, 7-12 B₂O₃, 11-16 Al₂O₃, 1-6 CaO, 0-3.5 MgO, 3.5-9.0 BaO, 0-5 SrO, 0-2.0 ZrO₂, 0-3.0 CeO₂, 0-2.0 SnO₂, not more than 0.1 alkalis, not more than 0.04, preferably less than 0.03 OH, less than 0.25, preferably less than 0.08 As₂O₃, less than 0.25, preferably less than 0.08 Sb₂O₃. The composition has a thermal expansion coefficient of alpha 20...300 10<-6>/K of 3.4-4.0, preferably 3.55-3.85, a density of not more than 2.55 10<3> kg/m<3> and a strain point of not less than 650 at 14.5 deg C. An independent claim is also included for a process for the production of a thin substrate glass.

Komponente	Gehalt	
SiO ₂	57,0 - 60,6	
B ₂ O ₃	7 - 12	
Al ₂ O ₃	11 - 16	
CaO	1 - 6	
MgO	0 - 3,5	
BaO	3,5 - 9,0	
SrO	0 - 5	
ZrO ₂	0 - 2,0	
CeO ₂	0 - 3,0	
SnO ₂	0 - 2,0	
Alkalien	<= 0,1	
OH-Gehalt	<= 0,04	vorzugsweise < 0,03
As ₂ O ₃	< 0,25	vorzugsweise < 0,08%
Sb ₂ O ₃	< 0,25	vorzugsweise < 0,08%

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



18 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 100 28 741 A 1

51 Int. Cl. 7:
C 03 C 3/091

21 Aktenzeichen: 100 28 741.7
22 Anmeldetag: 6. 6. 2000
43 Offenlegungstag: 13. 12. 2001

DE 100 28 741 A 1

71 Anmelder:
EPT Eglass Platinum Technology GmbH, 98693
Ilmenau, DE

72 Erfinder:
Reeßing, Friedrich, Dr.rer.nat., 98693 Ilmenau, DE;
Schötz, Eberhard, Dipl.-Ing., 98693 Ilmenau, DE;
Böttger, Michael, 21266 Jesteburg, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Alkalifreie und arsenarme Glaszusammensetzung und Verfahren zur Herstellung von Flachglas für LCD

57 Es wird eine alkalifreie und arsenarme Glaszusammensetzung einschließlich Verfahren zur Herstellung von Substratglas nach dem Düsenpalt-Downdraw-Verfahren, geeignet zur Herstellung von LCD-Glas für die AMLCD-Herstellung/TFT-Technologie, beschrieben.
Glaszusammensetzung in Masse-%:

Die Läuterung erfolgt so, daß der Einsatz von As_2O_3 und/oder Sb_2O_3 durch geeignete Gestaltung des Schmelzprozesses und der Viskositätseigenschaften des Glases minimiert wird, oder durch Wahl anderer Läutermittel als Kombination von CaO_2 , Zinnoxid, Bariumnitrat, Magnesiumnitrat und Erdalkalichloriden.

Komponente	Gehalt	
SiO_2	57,0 - 60,6	
B_2O_3	7 - 12	
Al_2O_3	11 - 16	
CaO	1 - 6	
MgO	0 - 3,5	
BaO	3,5 - 9,0	
SrO	0 - 5	
ZrO_2	0 - 2,0	
CeO_2	0 - 3,0	
SnO_2	0 - 2,0	
Alkalien	$\leq 0,1$	
OH-Gehalt	$\leq 0,04$	vorzugsweise $< 0,03$
As_2O_3	$< 0,25$	vorzugsweise $< 0,08\%$
Sb_2O_3	$< 0,25$	vorzugsweise $< 0,08\%$

weitere Eigenschaften:

$\alpha_{20 \dots 300} 10^{-6}/K$	$3,7 \pm 0,3$
Dichte 10^3 kg/m^3	$< 2,55$
Strahlpunkt (14,5) °C	≥ 850

besondere Eigenschaften der Glaszusammensetzung:

1. hoher Strahlpunkt von mindestens 650°C und Formbeständigkeit/Dimensionsstabilität beim TFT-Prozeß/AMLCD-Herstellung,
2. hohe chemische Stabilität gegenüber der im TFT-Prozeß verwendeten Chemikalien,
3. geeignet für den TFT-Prozeß/AMLCD-Herstellung.

DE 100 28 741 A 1

1. Anwendungsgebiet und Stand der Technik

- 5 [0001] Die Erfindung betrifft Erdalkali-Boroalumosilikatgläser, welche mit dem Düsenpalt-Downdraw-Verfahren formbar sind. Weiterhin müssen sie die erforderliche chemische Beständigkeit und Hochtemperaturstabilität besitzen, wie sie bei der Erzeugung der Dünnschicht-Transistor-Matrix (TFT) im AMLCD-Prozeß notwendig ist. Die Erzeugung einer solchen Schicht erfordert ein Glas mit hohem Strainpunkt und entsprechender Beständigkeit gegenüber den beim TFT-Prozeß verwendeten Chemikalien.
- 10 [0002] Von der Formgebung ist insbesondere zu fordern, daß sie eine im wesentlichen "fertige" Glasoberfläche ergibt, die keine aufwendigen Schleif- oder Polierprozesse erfordert. Dazu ist bei diesem Düsenpalt-Downdraw-Verfahren eine Viskosität des Glases bei Liquidustemperatur von > 100.000 dPas, bevorzugt > 300.000 dPas, erforderlich, was eine ausreichend hohe Differenz zwischen Einsinkpunkt und Liquidustemperatur bedingt.
- 15 [0003] Es sind Glaszusammensetzungen zur Herstellung von Flachglas für LCD mittels Overflow Fusion-Sheetglas-Verfahren beschrieben worden in den Patentschriften US 5,508,237, US 5,489,558, US 5,374,595. In der Patentschrift US 3,338,696 wird das Overflow Downdraw-Sheetglas-Verfahren selbst beschrieben.
- [0004] In den Patentschriften DE 196 17 344 und DE 196 03 698 werden Glaszusammensetzungen, die für die Formgebung mit dem Floatverfahren entwickelt wurden, beschrieben. Sie besitzen die erforderliche thermische Ausdehnung von ca. $3,7 \times 10^{-6}/K$ und enthalten gegenüber der vorliegenden Erfindung zusätzlich ZnO . Da die Temperaturdifferenz zwischen Einsinkpunkt (10.000 dPas) und Liquidustemperatur in den dort angegebenen Beispielen mit Werten um ca. 50 K nicht sehr groß ist, muß davon ausgegangen werden, daß die Viskosität des Glases bei Liquidustemperatur nicht hoch genug ist.
- 20 [0005] Daher sind sie für die Formgebung mittels Düsenpalt-Downdraw-Verfahren nicht geeignet, denn es wäre mit Kristallisationen und einer nicht vernachlässigbaren Kontraktion des Glasbandes zu rechnen. Weitere Varianten, welche gegenüber den genannten zwei Patentschriften noch zusätzliche Komponenten enthalten, beschreiben die Patentschriften DE 196 01 922 und US 5,326,730. Die zusätzlichen Glasbestandteile können z. B. TiO_2 , Ta_2O_5 , oder ZnO sein. Diese Bestandteile werden in der vorliegenden Erfindung nicht verwendet.
- [0006] In der Patentschrift EP 0714862 A1 wird ein alkalifreies LCD-Glas beschrieben, dessen Ausdehnungskoeffizient für viele Varianten bis unter $4,0 \times 10^{-6}/K$ kommt. Es ist für den Floatprozeß vorgesehen. Für die bariumfreie Variante der Zusammensetzung wird eine Dichte kleiner als $2,55 \times 10^3$ kg/m³ erreicht. Es gibt Beispiele für Zusammensetzungen mit noch kleinerem Ausdehnungskoeffizienten, aber dafür höherer Dichte.
- 30 [0007] Die Liquidustemperaturen der aufgeführten Beispiele liegen mit Werten zwischen $1240^\circ C$ und $1350^\circ C$ relativ hoch. Da die Temperaturdifferenz zum Einsinkpunkt (10.000 dPas) in den Beispielen mit Werten um ca. (20 ... 60) K nicht sehr groß ist, muß davon ausgegangen werden, daß die Viskosität des Glases bei Liquidustemperatur für das Düsenpalt-Downdraw-Verfahren nicht hoch genug ist.
- 35 [0008] In der Patentschrift EP 0559389 A2 werden alkalifreie Zusammensetzungen für LCD-Glas und Verarbeitung nach der TFT-Technologie beschrieben, deren Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{50 \dots 350}$ in der Regel über $4,0 \times 10^{-6}/K$ liegen. Sie sind damit weniger an die Anforderungen der modernen TFT-Technologie angepaßt. Dagegen ist die Differenz zwischen Liquidustemperatur und Einsinkpunkt (10.000 dPas) groß, so daß mit einer hohen Viskosität bei Liquidustemperatur zu rechnen ist. Die vorgesehenen kleinen Zusätze von TiO_2 und/oder P_2O_5 werden im Sinne der Ziele der hier vorliegenden Erfindung als unter Umständen nachteilig angesehen, da bereits Verunreinigungen von Phosphor bei der Wärmebehandlung im Verlaufe des TFT-Prozesses in die Transistoren eindringen und den Leckstrom erhöhen können.
- 40 [0009] In der Patentschrift EP 0672629 werden Zusammensetzungen für Displaygläser im Bereich der thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{0 \dots 300}$ von $(3,1 \dots 5,7) \times 10^{-6}/K$ angegeben. Bei weiterer Unterteilung des Zusammensetzungsbereiches gibt es eine Untermenge von Zusammensetzungen, für die $\alpha_{0 \dots 300}$ im Bereich von $(3,1 \dots 4,4) \times 10^{-6}/K$ liegt. Der Bereich $\alpha_{20 \dots 300}$ von $(3,75 \pm 0,4) \times 10^{-6}/K$ wird nicht generell garantiert. Die Dichtemeßwerte liegen im Bereich zwischen $2,31$ und $2,82 \times 10^3$ kg/m³ und sind damit meist höher als bei der vorliegenden Erfindung.
- 45 [0010] Angaben zum Liquiduspunkt und der Viskosität bei Liquidustemperatur sind nicht gemacht, das Ziel einer hohen Viskosität bei Liquidustemperatur, das im Rahmen der vorliegenden Erfindung wichtig ist, wurde nicht angestrebt.
- 50 [0011] In der Patentschrift US 5,489,558 werden Zusammensetzungen für Displaygläser im Bereich der thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{0 \dots 300}$ von $(3,4 \dots 5,0) \times 10^{-6}/K$ angegeben. Es gibt Untermengen von Zusammensetzungen, für die $\alpha_{0 \dots 300}$ im Bereich von $(3,6 \dots 4,0) \times 10^{-6}/K$ bzw. $(4,2 \dots 5,0) \times 10^{-6}/K$ liegt.
- [0012] Die Glaszusammensetzungen wurden vorrangig für den Floatprozeß und das Verziehen von Mutterglas (Re-draw) entwickelt. In diesem Zusammenhang spielt die Erzielung einer hohen Viskosität bei Liquidustemperatur von > 100.000 dPas keine Rolle, so daß diese Eigenschaft hier nicht angestrebt ist. Zur Läuterung ist Arsenoxid und Antimonoxid vorgesehen.
- 55 [0013] In der Patentschrift US 5,770,535 werden Zusammensetzungen für alkalifreie Alumoborosilikatgläser mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{20 \dots 300}$ von ca. $3,7 \times 10^{-6}/K$, einem Einsinkpunkt (10.000 dPas) von $< 1220^\circ C$ und einem Annealingpunkt über $700^\circ C$ beschrieben. Sie wurden für den Floatprozeß entwickelt und enthalten ZnO . Der Floatprozeß ist durch reduzierende Bedingungen gekennzeichnet, während für die vorliegende Erfindung wegen der Platinauskleidung der Anlage nur oxidierende Bedingungen zulässig sind.
- 60 [0014] Die Erzielung einer hohen Viskosität bei Liquidustemperatur ist hier nicht garantiert.
- [0015] In der Patentschrift US 5,374,595 werden Zusammensetzungen für alkalifreie Alumoborosilikatgläser mit hoher Viskosität bei Liquidustemperatur, einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{0 \dots 300}$ im Bereich $(3,2 \dots 4,6) \times 10^{-6}/K$ und einem Strainpunkt von $> 650^\circ C$ angegeben. Diese Zusammensetzungen unterscheiden sich von denen der vorliegenden Erfindung in einem durchschnittlich höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten und zusätzlichen Bestandteilen wie Ta_2O_5 , Nb_2O_5 und Y_2O_3 .
- 65 [0016] In der Patentschrift US 5,508,237 werden Zusammensetzungen für Displaygläser im Bereich der thermischen

Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{20 \dots 300}$ von $(3,1 \dots 5,7) \times 10^{-6}/K$ angegeben. Sie unterscheiden sich von denen der vorliegenden Erfindung durch einen größeren Bereich des thermischen Ausdehnungskoeffizienten und dadurch, daß sie kein Zirkoniumoxid als Bestandteil enthalten. Daneben ist eine hohe Viskosität bei Liquidustemperatur nicht angestrebt.

[0017] In der Patentschrift 09110460 JP A1 werden Zusammensetzungen für alkalifreie Alumoborosilikatgläser mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{20 \dots 300}$ von $(3,6 \dots 3,9) \times 10^{-6}/K$, einem Einsinkpunkt (10.000 dPas) von $< 1290^\circ C$ und einer Entglasungstemperatur $< 1290^\circ C$ beschrieben. Als Läutermittel ist Fluorid bis 0,5% vorgesehen. Wegen der relativen Nähe von Einsinkpunkt und Liquidustemperatur ist eine hohe Viskosität bei Liquidustemperatur nicht garantiert. Dieses Glas wurde für den Floatprozeß entwickelt. Ähnliches gilt für die Patentschriften 09169538 JP A1 und 09169539 JP A1. Hier ist der Bereich des thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{20 \dots 300}$ von $(3,0 \dots 4,5) \times 10^{-6}/K$ bzw. unterhalb von $4,0 \times 10^{-6}/K$, wobei dann die Dichte unterhalb von $2,60 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ liegt. Eine hohe Viskosität bei Liquidustemperatur ist nicht Ziel der Erfindung.

[0018] In der Patentschrift 09263421 JP A1 werden Zusammensetzungen für alkalifreie Displaygläser für den Floatprozeß mit einem Strainpunkt von $\geq 640^\circ C$ angegeben. Eine hohe Viskosität bei Liquidustemperatur ist nicht Ziel der Erfindung.

[0019] In der Patentschrift 10045422 JP A1 werden Zusammensetzungen für alkalifreie Displaygläser für den Floatprozeß mit einem Strainpunkt von $\geq 700^\circ C$ angegeben. Der thermische Ausdehnungskoeffizient $\alpha_{50 \dots 300}$ liegt unterhalb von $4,0 \times 10^{-6}/K$. Eine hohe Viskosität bei Liquidustemperatur ist nicht Ziel der Erfindung.

[0020] In der Patentschrift 10072237 JP A1 werden Zusammensetzungen für alkalifreie Displaygläser für den Floatprozeß mit einem Strainpunkt von $\geq 640^\circ C$ angegeben. Der thermische Ausdehnungskoeffizient $\alpha_{20 \dots 300}$ liegt unterhalb von $4,0 \times 10^{-6}/K$, die Dichte unterhalb von $2,60 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$. Eine hohe Viskosität bei Liquidustemperatur ist nicht Ziel der Erfindung.

[0021] In den Patentschriften WO 98/03442 und WO 98/18731 werden für LCD geeignete Glaszusammensetzungen beschrieben, die einen verringerten Arsenikgehalt und vorzugsweise Gehalte $< 0,02 \text{ Mol\% As}_2\text{O}_3$ aufweisen, wobei letzterer Gehalt lediglich natürlichen Verunreinigungen entspricht. Diesem Fakt steht gegenüber, daß bei den genannten arsenarmen Varianten der Zusammensetzung erhebliche Mengen an Antimonoxid (bis über 1%) zur Läuterung verwendet werden.

[0022] In den Patentschriften WO 98/27019 und WO 98/102877 werden für LCD geeignete alkalifreie Glaszusammensetzungen beschrieben, die Arsenoxid und Antimonoxid planmäßig enthalten.

[0023] In der Patentschrift EP 787693 A1 wird ein alkalifreies und arsenikfreies Glas beschrieben, bei dem Zinnoxid zur Läuterung eingesetzt wird. Es wurde für den Floatprozeß entwickelt und enthält 2–8% ZnO. Dabei ist eine reduzierende Atmosphäre erforderlich, die beim DD-Prozeß im Rahmen der vorliegenden Erfindung nicht angewendet werden kann. Eine hohe Viskosität bei Liquidustemperatur von $> 100.000 \text{ dPas}$ ist nicht Ziel der Erfindung.

[0024] In der Patentschrift EP 607865 A1 wird ein alkalifreies Glas beschrieben, welches eine hohe Viskosität bei Liquidustemperatur aufweist. Zur Läuterung wird Arsenoxid und/oder Antimonoxid eingesetzt. In der Patentschrift US 5,801,109 wird ein alkalifreies Glas beschrieben, welches für den Floatprozeß geeignet ist. Die Liquidustemperaturen liegen mit Werten um $1300^\circ C$ recht hoch, so daß eine Verwendung für den DownDraw-Prozeß nicht möglich ist.

[0025] In der Patentschrift US 5,811,361 wird ein alkalifreies Substratglas beschrieben, welches bis 5% ZnO und ZrO_2 enthalten kann. Es unterscheidet sich deutlich von dem Glas der vorliegenden Erfindung.

2. Aufgabe der Erfindung

[0026] Die vorliegende Erfindung hat das Ziel, eine Glaszusammensetzung für LCD (Liquid Crystal Display) zu finden, die für die Herstellung von Substratglas nach dem Düsenpalt-Downdraw-Verfahren geeignet ist, wobei dieses Glas für die AMLCD-Herstellung/TFT-Technologie (Active Matrix LCD) sehr gut verwendbar sein soll.

[0027] Forderungen an die Glaszusammensetzung:

1. alkalifrei, Gehalt an Alkalioxiden maximal 0,1 Masse-% oder niedriger
2. arsenarm oder arsenfrei, Gehalt an Arsenoxid und Antimonoxid kleiner als 0,25 Masse-%
3. Hoher Strainpunkt von mindestens $650^\circ C$ und Formbeständigkeit / Dimensionsstabilität beim TFT-Prozeß/ AMLCD-Herstellung
4. Hohe chemische Stabilität gegenüber den im TFT-Prozeß verwendeten Chemikalien
5. Geeignet für den TFT-Prozeß / AMLCD-Herstellung, wobei keine aufwendigen Schleif- oder Polierprozesse notwendig sind
6. Koeffizient der thermischen Ausdehnung $\alpha_{20 \dots 300}$ $(3,7 \pm 0,3) \times 10^{-6}/K$
7. Dichte $< 2,55 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, bevorzugt Dichte $\leq 2,53 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$

[0028] Wegen der bekannten Giftigkeit von Arsenverbindungen soll auf den bewußten Einsatz von Arsenik zur Läuterung so weit wie möglich oder ganz verzichtet werden. Da Antimonverbindungen in ihren Eigenschaften und Verhalten den Arsenverbindungen ähneln, ist es auch Aufgabe der Erfindung, auf deren Einsatz so weit wie möglich oder ganz zu verzichten.

[0029] Die Senkung des Arsenikgehaltes oder Antimonoxidgehaltes kann einerseits durch Optimierung des Gemengesatzes und des Läuterprozesses hinsichtlich der Temperaturführung und/oder mit zusätzlicher Anwendung von Bubbeldüsen geschehen. Andererseits, um auf Arsen- oder Antimonverbindungen zur Läuterung verzichten zu können, muß eine Alternative gefunden werden. Dazu kommen andere Verbindungen von mehrwertigen Elementen wie CeO_2 , SnO_2 , ergänzt mit Chloriden und Nitraten von Erdalkalimetallen und Kombinationen daraus infrage. Diese Verbindungen bzw. deren Kombinationen müssen zumindest teilweise auch bei Temperaturen von über $1400^\circ C$ in der Schmelze noch instand sein, Sauerstoff abzugeben bzw. zur Läuterung beizutragen. Der gesamte Prozeß von Glasschmelze bis Formgebung muß wegen der Platinauskleidung in Teilen der Anlage grundsätzlich unter oxidierenden Bedingungen ablaufen.

[0030] Bei derartigen Änderungen der Läutermittel bzw. Zusatzstoffe ist für die übrigen Glaseigenschaften, neben den genannten Glasparametern insbesondere auch die ausreichende Kristallisationsbeständigkeit und die hohe Viskosität bei Liquidustemperatur anzustreben.

[0031] Das vorliegende Glassystem ist bereits u. a. dadurch gekennzeichnet, daß durch eine größere Zahl von oxidischen Komponenten z. B. vier Erdalakalioxide, die Tendenz zur Kristallisation gemindert wird. In manchen Fällen kann die Gefahr der Entglasung durch Zufügen weiterer Komponenten gesenkt werden, solange die hinzugefügte Komponente nicht selber stark zur Keimbildung beiträgt. In Zusammenhang mit der Einhaltung einer hohen Viskosität bei Liquidustemperatur kommt hier u. a. auch der Einsatz von Zirkoniumoxid infrage.

3. Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0032] Die vorliegende Erfindung beschreibt eine Glaszusammensetzung für LCD (Liquid Crystal Display), die für die Herstellung von Substratglas nach dem Düsenspalt-Downdraw-Verfahren geeignet ist, wobei dieses Glas für die AMLCD-Herstellung/TFT-Technologie (Active Matrix LCD) sehr gut geeignet ist.

[0033] Besonders wichtig sind die nachfolgend genannten Merkmale:

1. maximaler Alkaligehalt 0,1 Masse-%
2. Gehalte an Arsenoxid und Antimonoxid unter 0,25%, bevorzugt unter 0,08%. 2 ausreichend chemisch beständig gegenüber den im Prozeß der Herstellung der TFT-Matrix (AMLCD-Prozeß) verwendeten Chemikalien und Temperaturen
3. der Ausdehnungsunterschied zwischen dem Glassubstrat und dem polykristallinen Silizium in der TFT-Matrix wird klein gehalten
4. das Glas ist in hoher Oberflächenqualität produzierbar, welche keine aufwendigen Schleif- und Polierprozesse erforderlich macht. Es ist frei von sichtbaren inneren und Oberflächendefekten wie Blasen, Einschlüssen, Fäden und Kratzern.

[0034] Diese letzte Anforderung bedingt einen Flachglasprozeß, welcher im wesentlichen eine "fertige" Glasoberfläche ergibt, die kaum eine Nachbearbeitung verlangt. Damit ist das Düsenspalt-Downdraw-Verfahren oder das Overflow-Fusion-Verfahren anwendbar. Dieses Verfahren erfordert ein Glas mit hoher Viskosität bei Liquidustemperatur. Die Liquidus-Viskosität von > 100.000 dPas, vorzugsweise ≥ 300.000 dPas ist für einen stabilen Ziehprozeß notwendig.

[0035] Die aus dem Schmelzaggreat austretende Schmelze wird gemäß der vorliegenden Erfindung durch eine geschlossene und direkt elektrisch beheizte Konditioniereinrichtung aus Platin (Pt oder eine Pt-Legierung, ggf. dispersionsstabilisiert wie die Qualitäten FKS, ZGS, DVS u. a.) dem geschlossenen Platin-Rohr-Verteiler zugeführt. Durch diese Maßnahme werden Verdampfungsverluste einzelner Glasbestandteile in diesem Bereich und die daraus mögliche Bildung von Schlieren verhindert. Vor dem mit Platin ausgekleideten Verteiler (Distributor) wird zweckmäßigerweise eine Homogenisierungseinrichtung, die mit Blechen aus Pt oder Pt-Legierungen ausgekleidet ist, angeordnet. Dadurch wird gewährleistet, daß die Schmelze chemisch und thermisch homogen zur Ziehdüse gelangt.

[0036] Das System besteht generell aus einer Homogenisierungseinrichtung, aus einer Einheit zur Senkung des Blasengehaltes des Glases, einer Einheit zur Kühlung und zur thermischen Homogenisierung, einem Platin-Verteiler-Rohr mit nachfolgender direkt elektrisch beheizter Pt-Schlitzdüse.

[0037] Dazu wird das System Platinrohr - Homogenisierungseinrichtung - Verteiler - Ziehdüse thermisch, strömungsmäßig und elektrisch so dimensioniert, daß die Glasmasse in der Ziehdüse gerade die für die Formgebung optimale Temperaturverteilung besitzt. Die Einstellung einer geeigneten Temperaturverteilung im Glasband in der Schlitzdüse ist von wesentlicher Bedeutung für das Erreichen einer relativ gleichmäßigen Wanddicke über der Blattbreite.

[0038] Dazu ist die mathematische Modellierung in Zusammenhang mit Simulationsrechnungen zur Optimierung der Temperatur- und Strömungsverhältnisse ein wesentliches Hilfsmittel.

[0039] Die Kristallisationsneigung dieses Spezialglases wird erfindungsgemäß dadurch beherrscht, daß die Ziehdüse direkt elektrisch beheizt ist und das Glas auf kurzem Wege mittels besonderer Kühlvorrichtungen in kurzer Zeit durch den kritischen Kristallisationsbereich geführt wird. Diese Kühlwirkung wird durch konvektiven und vor allem Strahlungswärmetransport unter Einsatz von Luft und Wasser als Kühlmedien bei geeigneter konstruktiver Gestaltung erreicht. Dazu sind u. a. Materialien mit hoher Wärmeleitfähigkeit, hoher thermischer Belastbarkeit und ausreichend hohem Emissionskoeffizienten einzusetzen. Der Bereich der eng benachbarten Ziehdüse selbst muß vor der starken Abkühlung im Bereich der Ziehwinkel durch abschirmende Maßnahmen (mit Isolation und Beheizung) geschützt werden. Dabei müssen auf kurzer Lauflänge des Glases ab Ziehdüse hohe Temperaturdifferenzen eingestellt und stabil gehalten werden. Mit Hilfe einer speziell dimensionierten und geeignet betriebenen Ziehdüse können die Betriebsbedingungen so eingestellt werden, daß mit einem chemisch und thermisch homogenen Glas gemäß der Erfindung ein formstabiles Glasband mit relativ hoher Gleichmäßigkeit der Dickenverteilung gezogen werden kann.

[0040] Die Oberflächenqualität des so produzierten Glases ist hoch, da Kristallisationen vermieden werden.

[0041] Um den Prozeßbedingungen des modernen hochproduktiven TFT-Prozesses widerstehen zu können muß das Glas einen Strainpunkt von ca. 650°C und eine hohe chemische Beständigkeit gegenüber den verwendeten Reagenzien und Temperaturen haben. Es ist schwierig, den Strainpunkt derartiger alkalifreier Gläser zu steigern, ohne die Liquidustemperatur in unerwünschter Weise zu erhöhen. Die Erhöhung der Prozeßfähigkeit des Glases für die moderne Erzeugung der TFT-Matrix (LCD) erfordert einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{20 \dots 300}$ von $(3,7 \pm 0,3) \times 10^{-6}/\text{K}$.

[0042] Die Viskosität des Glases bei Liquidustemperatur soll mindestens mehr als 100.000 dPas, vorzugsweise 300.000 dPas oder mehr betragen, damit einerseits Kristallisationseffekte weitestgehend vermieden und andererseits die Einengung der Blattbreite beim Ziehen gering bleibt. Diese Viskosität kann ermittelt werden, indem für die ermittelte Liquidustemperatur die Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung angewendet wird.

[0043] Die erforderliche chemische Beständigkeit ist u. a. durch einen Massenverlust bei Behandlung mit Salzsäure

(5%, 95°C, 24 h) von < 2,5 mg/cm², bevorzugt < 1,5 mg/cm² gekennzeichnet.

[0044] Die oben genannten Forderungen aus dem LCD-Substrat-Prozeß zur Erzeugung der TFT-Matrix werden vom erfindungsgemäßen Zusammensetzungsbereich erfüllt:

Glaszusammensetzung in Masse-%:			Beispiel	5
Komponente	Gehalt			
SiO ₂	57,0 - 60,6		59	
B ₂ O ₃	7 - 12		10	10
Al ₂ O ₃	11 - 16		12,5	
CaO	1 - 6		5	
MgO	0 - 3,5		1,5	
BaO	3,5 - 9,0		9,2	15
SrO	0 - 5		0,4	
ZrO ₂	0 - 2,0		1,2	
CeO ₂	0 - 3,0		0,8	20
SnO ₂	0 - 2,0		0,2	
Alkalien	<= 0,1		< 0,1	
OH-Gehalt	<= 0,04	vorzugsweise < 0,03		25
As ₂ O ₃	< 0,25	vorzugsweise < 0,08%	< 0,2	
Sb ₂ O ₃	< 0,25	vorzugsweise < 0,08%	< 0,05	
mit folgenden physikalischen Parametern:				30
α_{20-300} 10 ⁻⁶ /K	3,7 ± 0,3		3,66	
Dichte 10 ³ kg/m ³	< 2,55		2,54	
Strainpunkt (14,5) °C	>= 650		650	35

[0045] besondere Eigenschaften der Glaszusammensetzung:

1. Hoher Strainpunkt von mindestens 650°C und Formbeständigkeit/Dimensionsstabilität beim TFT-Prozeß/AMLCD-Herstellung
2. Hohe chemische Stabilität gegenüber den im TFT-Prozeß verwendeten Chemikalien wie z. B. Salzsäure und flußsäurehaltigen Reagenzien
3. Geeignet für den TFT-Prozeß/AMLCD-Herstellung, wobei keine aufwendigen Schleif- oder Polierprozesse notwendig sind

[0046] Die Gläser im Bereich der Erfindung können optional in geringen Mengen andere Bestandteile enthalten wie Zusätze zur Beeinflussung der Schmelzeigenschaften, der Kristallisationsfestigkeit, der Formbarkeit, der Beeinflussung der optischen Qualität u. a. Diese Zusätze müssen so gering dosiert sein, daß die vorgegebenen Grenzen der Zusammensetzung nicht verlassen werden.

[0047] Wesentlich ist, daß getrocknete bzw. wasserfreie oder mindestens wasserarme Rohstoffe verwendet werden, um den Strainpunkt des Glases hoch genug zu halten. So wird beispielsweise anstelle von Tonerdehydrat grundsätzlich Aluminiumoxid verwendet. Als Sand oder Quarzmehl werden nur getrocknete Qualitäten verwendet. Bei der Lagerung/Bunkerung sind Vorkehrungen zu treffen, damit der Wassergehalt der Rohstoffe infolge von Kondenswasser u. a. nicht ansteigt. Dazu kommen je nach örtlichen Bedingungen ggf. Lufttrocknung, Verhinderung der Klumpenbildung im Silo oder Vorratsbehälter gemäß Stand der Technik, Teilbeheizung zur Verhinderung der Kondensation u. a. in Betracht. Die Kontrolle des Wassergehaltes bzw. OH-Gehaltes des Glases erfolgt nach bekannten Verfahren mit Hilfe der IR-Spektroskopie (OH-Banden).

[0048] Grundsätzlich wird mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung mindestens angestrebt, durch andere Läutermittel in Zusammenwirken mit einer ausgewählten Führung des Schmelz- und Läuterprozesses den Gehalt an As₂O₃ und/oder Sb₂O₃ möglichst gering zu halten, oder, in der bevorzugteren Ausführung auf diese Läutermittel zu verzichten. Die Läuterung erfolgt dann durch Ceroxid CeO₂ und/oder SnO₂ und/oder Erdalkalichloride in Kombination mit alkalifreien Nitraten wie z. B. Bariumnitrat.

[0049] Bei allen Gemengebestandteilen sind möglichst schwefelarme Rohstoffe zu verwenden.

[0050] Die Läuterung erfolgt bevorzugt mit 0-3% Ceroxid CeO₂, und/oder 0-2,0% SnO₂ und/oder alkalifreien Chloriden wie z. B. Bariumchlorid und unter Beteiligung von alkalifreien Nitraten, beispielsweise von Bariumnitrat und Magnesiumnitrat in geeigneten Mischungsverhältnissen/Kombinationen. Bevorzugt werden CeO₂, und SnO₂ eingesetzt, in Verbindung mit Erdalkalinitraten, wobei deren Anteil im Rahmen der Möglichkeiten bevorzugt relativ gering gehalten wird.

[0051] Bei Vorliegen von über 1% Ceroxid im Glas kann unter Umständen eine Verfärbung (nicht nur durch andere fär-

bende Verunreinigungen wie Eisen) eintreten, die durch geeignete Entfärbemittel zu beseitigen ist. Das kann bei geeigneter Dosierung von Selenverbindungen (z. B. Bariumselenit BaSeO_3) und Kobaltoxid (Co_2O_3) sowie je nach Situation ggf. weiterer Zusatzstoffe erfolgen.

[0052] Wenn der SiO_2 Gehalt zu hoch wird, dann wird die Schmelzbarkeit schlechter und die Entglasungsneigung kann ansteigen. Wenn der SiO_2 Gehalt zu niedrig liegt steigt der Ausdehnungskoeffizient an, der Strainpunkt ist nicht hoch genug und die chemische Beständigkeit sinkt.

[0053] Wenn der B_2O_3 Gehalt zu hoch wird, dann wird die Säurebeständigkeit schlechter und der Strainpunkt zu niedrig. Wenn der B_2O_3 -Gehalt zu niedrig wird, dann steigen der Ausdehnungskoeffizient und die Dichte. Wenn der Al_2O_3 -Gehalt zu hoch wird, dann wird die Schmelzbarkeit schlechter und die Liquidustemperatur steigt an. Wenn der Al_2O_3 -

Gehalt zu niedrig wird, dann ist der Strainpunkt nicht hoch genug.

[0054] Wenn der CaO -Gehalt zu hoch wird, dann steigt die Liquidustemperatur an.

[0055] Wenn der MgO -Gehalt zu hoch wird, dann ist die Säurebeständigkeit schlechter.

[0056] MgO in kleinen Gehalten reduziert den Ausdehnungskoeffizienten.

[0057] Wenn der BaO -Gehalt zu hoch wird, dann steigen Ausdehnungskoeffizient und Dichte. BaO verbessert die Schmelzbarkeit und führt zur Senkung der Liquidustemperatur.

[0058] Wenn der SrO -Gehalt zu hoch wird, dann steigt die Liquidustemperatur an.

[0059] Durch die Anwendung der Komponente ZrO_2 in geeigneter Menge im Rahmen der erfindungsgemäßen Glaszusammensetzung wird es möglich, die Differenz zwischen Einsinkpunkt und Liquidustemperatur zu vergrößern.

[0060] Ein höherer Strainpunkt (SP) erlaubt produktivere Herstellungsverfahren für die TFT-Matrix, die dann bei höheren Temperaturen als vorher ablaufen können. Solange die maximalen Temperaturen im TFT-Prozeß unterhalb des SP bleiben oder ihn nur für kurze Zeiten gering überschreiten ist die Gefahr von EPT GmbH Verwerfungen oder Schrumpfung des Substrats gering. Eine gewisse Toleranz gegenüber geringer Schrumpfung und/oder Deformation gibt es ohnehin, da moderne Verfahren und Anlagen zur Herstellung der aktiven TFT-Matrix Korrekturmöglichkeiten anwenden können, welche mechanische Abweichungen im ppm-Bereich unschädlich machen.

[0061] Zur Schmelze der erfindungsgemäßen Glaszusammensetzung sind getrockneter Sand und andere wasserarme Rohstoffe ohne Kristallwasser einzusetzen, damit der Strainpunkt nicht durch den Wassergehalt des Glases (OH-Gruppen) erniedrigt wird und eine ausreichend hohe Viskosität bei Liquidustemperatur gewährleistet ist.

[0062] Der Unterschied in der thermischen Ausdehnung zwischen dem Glassubstrat und dem Silizium in der TFT-Matrix muß entsprechend der vorgegebenen Toleranz gering gehalten werden, wenn angestrebt wird, im Sinne der Steigerung der Produktivität die Temperaturen des TFT-Prozesses steigern. Alkalioxide dürfen nicht im Glas enthalten sein, da sie in die aufgetragenen Schichten eindringen können und den Leckstrom der Transistoren unakzeptabel erhöhen. Solange die durch Verunreinigungen der Rohstoffe eingetragenen Alkalimengen stets unter 0,1% bleiben ist der TFT-Prozeß in gewünschter Weise beherrschbar.

[0063] Die Einhaltung einer Dichte des Substratglases von $< 2,55 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ermöglicht nicht nur geringfügig leichtere Displays sondern vor allem eine geringere Verformung des Glases unter dem eigenen Gewicht. Dies ist um so wichtiger, je größer der LCD-Bildschirm werden soll.

Patentansprüche

1. Alkalifreie und arsenarme Glaszusammensetzung und Verfahren zur Herstellung von dünnem Flachglas im Down Draw-Verfahren oder im Overflow-Fusion-Verfahren, geeignet für AMLCD bzw. den TFT-Prozeß zur Herstellung von Displays, gekennzeichnet durch folgenden Bereich der chemischen Zusammensetzung in Masse-% und folgende Glaseigenschaften;

Komponente	Gehalt	
SiO ₂	57,0 - 60,6	
B ₂ O ₃	7 - 12	5
Al ₂ O ₃	11 - 16	
CaO	1 - 6	
MgO	0 - 3,5	10
BaO	3,5 - 9,0	
SrO	0 - 5	
ZrO ₂	0 - 2,0	15
CeO ₂	0 - 3,0	
SnO ₂	0 - 2,0	
Alkalien	<= 0,1	
OH-Gehalt	<= 0,04	vorzugsweise < 0,03 20
As ₂ O ₃	< 0,25	vorzugsweise < 0,08%
Sb ₂ O ₃	< 0,25	vorzugsweise < 0,08%
$\alpha_{20-300} 10^{-6}/K$	3,7 ± 0,3	vorzugsweise (3,7 ± 0,15) 25
Dichte 10 ³ kg/m ³	<= 2,55	
Strainpunkt (14,5) °C	>= 650	

besondere Eigenschaften der Glaszusammensetzung:

1. Hoher Strainpunkt von mindestens 650°C und Formbeständigkeit/Dimensionsstabilität beim TFT-Prozeß/AMLCD-Herstellung durch Anwendung von wasserarmen oder nahezu wasserfreien Rohstoffen
2. Hohe chemische Stabilität gegenüber den im TFT-Prozeß verwendeten Chemikalien
3. Geeignet für den TFT-Prozeß/AMLCD-Herstellung, wobei nach der Formgebung keine aufwendigen Schleif oder Polierprozesse notwendig sind.
2. Alkalifreie Glaszusammensetzung, frei von Alkalien und mindestens arm an Arsenoxid und Antimonoxid gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Viskosität bei Liquidustemperatur von > 100.000 dPas, vorzugsweise >= 300.000 dPas, einen Strainpunkt >= 650°C, eine geringe Entglasungsneigung und eine sehr gute chemische Beständigkeit, welche im Düsenpalt-Downdraw-Prozeß oder im Overflow-Fusion-Verfahren in hoher Qualität herstellbar ist.
3. Alkalifreies Flachglas gemäß Anspruch 1, welche unter Verwendung des Direct Heated Platinum Systems (DHPS) herstellbar ist. Dieses ist im Falle der vorliegenden Erfindung gekennzeichnet durch eine Anordnung, bei der die aus dem Schmelzaggreat austretende Schmelze durch eine geschlossene und direkt elektrisch beheizte Konditioniereinrichtung (bestehend aus Platin oder Pt-Legierungen) der Homogenisierungseinrichtung und danach dem allseitig geschlossenen Platin-Rohr-Verteiler zugeführt wird, von dem aus die Schmelze in der direkt elektrisch beheizten Platin-Schlitzdüse zu Dünnglas in hoher Qualität geformt und in einer besonderen Kühleinrichtung anschließend sehr schnell abgekühlt wird, und bei der alle entscheidenden Schritte der Konditionierung und der Formgebung mit Hilfe von mathematischen Modellrechnungen/Simulationsrechnungen optimiert werden.
4. Verfahren zur Herstellung von dünnem Substratglas gemäß Anspruch 3, bei dem diese Anlage zur Herstellung so dimensioniert ist und so betrieben werden kann, daß die Schmelze nach Verlassen des Schmelzaggreats nach Abschluß des Läuterprozesses ohne Verdampfungsverluste chemisch und thermisch homogen in die Ziehduße gelangt, dort die optimale Temperaturverteilung besitzt und sofort nach Verlassen der Ziehduße in sehr kurzer Zeit durch den Kristallisationsbereich geführt wird.
5. Alkalifreie Glaszusammensetzung gemäß Anspruch 1, verwendbar als Substratglas zur Herstellung der TFT-Matrix für LCD im AMLCD-Prozeß.
6. Alkalifreie Glaszusammensetzung gemäß Anspruch 1, bei der eine Verarbeitung mittels des Düsenpalt-Downdraw-Prozesses möglich ist, wobei aufgrund der speziellen Viskositäts-Temperatur-Kurve auf den Einsatz von Bortenkühlern oder ähnliches verzichtet werden kann.
7. Alkalifreie Glaszusammensetzung gemäß Anspruch 1, bei der die Differenz von Einsinkpunkt und Liquidustemperatur des Glases mindestens 120 K beträgt, vorzugsweise aber höher ist.
8. Verfahren zur Herstellung von dünnem Substratglas gemäß Anspruch 3, bei dem diese Anlage zur Herstellung so dimensioniert und so betrieben werden kann, daß die Herstellung von Substratglas für LCD (TFT, AMLCD-Prozeß) mit Dicken von 0,7 mm bis 0,3 mm herab und darunter in hoher Qualität entsprechend den Anforderungen des Herstellungsprozesses der LCD möglich ist.
9. Glaszusammensetzung und Verfahren gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet durch folgende Dosierung von Läutermitteln bzw. Zusatzstoffen bei der Herstellung dieses Glases:
0-3% CeO₂ und 0-2% SnO₂ in Kombination mit Nitrat, z. B. Ba(NO₃)₂ oder Mg(NO₃)₂, mit einem Verhältnis Nitrat/CeO₂ von 0,5-3,2, vorzugsweise